

DOCKET NO.: 201013US0PCT

09/720257

534 Rec'd PCT/PTO 09 JAN2001

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Wolfgang GUENTHER, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HERewith

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP99/04818

INTERNATIONAL FILING DATE: 08 July 1999

FOR: PROPOXYLATE-CONTAINING FUEL COMPOSITIONS

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119**  
**AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<b><u>COUNTRY</u></b>	<b><u>APPLICATION NO.</u></b>	<b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b>
GERMANY	198 30 818.3	09 July 1998

A certified copy of the corresponding Convention application(s) was submitted to the International Bureau in PCT Application No. **PCT/EP99/04818**. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423



**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 1/97)

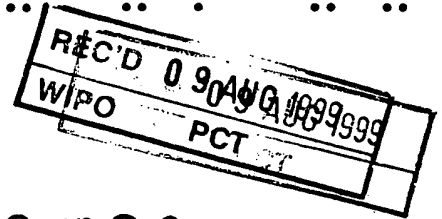


M.H.

PO EP 99/04818

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

EP 99/04818 -



09/720257

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

## Bescheinigung

Die BASF Aktiengesellschaft in Ludwigshafen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Propoxilat enthaltende Kraftstoffzusammensetzungen"

am 9. Juli 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol C 10 L 1/18 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 9. Juli 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Mietiedt

Zeichen: 198 30 818.3



M 20 07 99

## Propoxilat enthaltende Kraftstoffzusammensetzungen

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Propoxilat enthaltende  
5 Kraftstoffzusammensetzungen sowie neuartige Additivkonzentrate.

Vergaser und Einlaßsysteme von Ottomotoren, aber auch Einspritz-  
systeme für die Kraftstoffdosierung in Otto- und Dieselmotoren  
werden in zunehmendem Maße durch Verunreinigungen belastet. Die  
10 Verunreinigungen werden verursacht durch Staubteilchen aus der  
vom Motor angesaugten Luft, unverbrannte Kohlenwasserstoffreste  
aus dem Brennraum und die in den Vergaser geleiteten Entlüftungsgase aus dem Kurbelwellengehäuse.

15 Diese Rückstände verschieben das Luft-Kraftstoffverhältnis im  
Leerlauf und im unteren Teillastbereich, so daß das Gemisch  
fetter und die Verbrennung unvollständiger wird. Als Folge davon  
erhöht sich der Anteil unverbrannter oder teilverbrannter Kohlen-  
wasserstoffe im Abgas und der Benzinverbrauch steigt.

20

Es ist bekannt, daß zur Vermeidung dieser Nachteile Kraftstoffad-  
ditive zur Reinhaltung von Ventilen und Vergaser- bzw. Einspritz-  
systemen verwendet werden (vgl. z.B.: M. Rossenbeck in Katalysa-  
toren, Tenside, Mineralöladditive, Hrsg. J. Falbe, U. Hasserodt,  
25 S. 223, G. Thieme Verlag, Stuttgart 1978). Je nach Wirkungsweise  
und bevorzugtem Wirkort solcher Detergens-Additive unterscheidet  
man heute zwei Generationen. Die erste Additiv-Generation konnte  
nur die Bildung von Ablagerungen im Ansaugsystem verhindern,  
nicht aber bereits vorhandene Ablagerungen wieder entfernen. Die

30 Additive der zweiten Generation können dagegen Ablagerungen ver-  
hindern und beseitigen (keep-clean- und clean-up-Effekt). Dies  
wird insbesondere durch deren hervorragende Thermostabilität an  
Zonen höherer Temperatur, wie insbesondere an den Einlaßventilen,  
ermöglicht.

35

Das molekulare Bauprinzip dieser als Detergenzien wirkenden Addi-  
tive der zweiten Generation beruht auf der Verknüpfung polarer  
Strukturen mit meist höhermolekularen, unpolaren oder oleophilen  
Resten.

40

Typische Vertreter der zweiten Additiv-Generation sind Produkte  
auf der Basis von Polyisobuten im unpolaren Molekülteil, wie ins-  
besondere Additive vom Polyisobutylamin-Typ. Derartige Detergen-  
zien sind, ausgehend von Polyisobutenen, nach zwei verschiedenen

45 mehrstufigen Syntheseverfahren herstellbar: Das erste Verfahren  
verläuft über eine Chlorierung des polymeren Grundkörpers, ge-  
folgt von einer nucleophilen Substitution des polymeren Grundkör-

M 20.07.99

pers durch Amine oder bevorzugt Ammoniak. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Verwendung von Chlor, die zur Folge hat, daß chlor- oder chloridhaltige Produkte auftreten, was heute keinesfalls mehr erwünscht ist. Im zweiten Verfahren werden die Poly-  
5 isobutylamine ausgehend von Polyisobuten über Hydroformylierung und anschließend reduktive Aminierung gemäß EP-A-0 244 616 hergestellt.

Detergensadditive, die einer Vielzahl chemischer Substanzklassen  
10 entstammen können, gelangen im Allgemeinen in Kombination mit einem Trägeröl zur Anwendung. Die Trägeröle üben eine zusätzliche "Waschfunktion" aus, unterstützen und fördern oft die Detergenzien in ihrer Wirkung und können zur Reduzierung der benötigten Menge an Detergens beitragen. Bestimmte Detergenzien entfalten  
15 ihre Wirkung überhaupt erst in Kombination mit einer Trägerflüssigkeit. Als Trägeröle werden üblicherweise viskose, hochsiedende und insbesondere thermostabile Flüssigkeiten verwendet. sie überziehen die heiße Metalloberfläche (z. B. die Einlassventile) mit einem dünnen Flüssigkeitsfilm und verhindern bzw. verzögern da-  
20 durch bis zu einem gewissen Grad die Bildung bzw. Ablagerung von Zersetzungsprodukten an den Metalloberflächen, ohne jedoch die Detergensadditiv-Komponente ersetzen zu können.

Geeignete Trägeröle für Kraftstoffe für Verbrennungsmotoren sind  
25 z. B. hochsiedende, raffinierte Mineralölfraktionen, aber auch synthetische Flüssigkeiten. Geeignete mineralische Trägeröle sind z. B. bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen.

Beispiele für geeignete synthetische Trägeröle sind Polyolefine,  
30 (Poly)ester, (Poly)alkoxylate, und insbesondere aliphatische Polyether, aliphatische Polyetheramine, alkylphenolgestartete Polyether und alkylphenolgestartete Polyetheramine.

Addukte von Butylenoxid an Alkohole besitzen eine hervorragende  
35 Löslichkeit in Kraftstoffen, stellen jedoch vergleichsweise hochpreisige Produkte dar und der Einsatzstoff Butylenoxid muss verhältnismäßig aufwendig hergestellt werden.

Kostengünstigere Trägeröle können in Form von Addukten von Propy-  
40 lenoxid an Alkohole verfügbar gemacht werden.

Die EP-A-0 704 519 beschreibt Propoxilate als Trägerölkompone-  
nte in Kombination mit einem hochmolekularen Amin sowie einem Kohlenwasserstoffpolymer.

M 20.07.99

Die EP-A-0 374 461 beschreibt derartige Propoxilate zum Einsatz als Trägeröl in Kombination mit Estern aus Mono- oder Polycarbonsäuren und Alkoholen oder Polyolen sowie Amino- oder Amidogruppen enthaltenden Detergenzien. Die EP-A-0 374 461 lehrt ausdrücklich 5 (vgl. S. 4, Z. 29ff.), dass die alleinige Verwendung der darin beschriebenen Propoxilate nur eine unzureichende Reduzierung der Einlassventilablagerungen, nämlich auf Werte von 80 bis 220 mg pro Ventil führt.

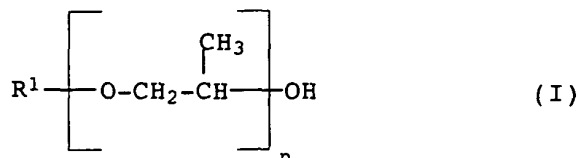
- 10 Die bekannten Additivsysteme des Standes der Technik, die Trägeröle auf Propylenoxidbasis enthalten, zeigen allerdings noch nicht die optimale Reinigungswirkung im Motor. Weiterhin bereiten derartige Addukte von Propylenoxid an Alkohole oft Probleme aufgrund ihrer eingeschränkten Löslichkeit in Kraftstoffen und aufgrund 15 ihrer mangelnden Verträglichkeit mit anderen Additiven, so dass es zu einer Entmischung kommen kann. Dieser Effekt tritt besonders dramatisch zutage, wenn Additivkonzentrate - als solche werden Additivsysteme üblicherweise vermarktet - formuliert werden sollen.

20

Der Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, neuartige Kraftstoffzusammensetzungen für Verbrennungsmotoren mit verbesserten Eigenschaften bereitzustellen. Insbesondere sollten die neuen Kraftstoffzusammensetzungen zu deutlich verringerten Einlassventilablagerungen 25 führen.

Überraschenderweise wurde die erfindungsgemäße Aufgabe gelöst durch Bereitstellung einer Kraftstoffzusammensetzung für Brennstoffmotoren, umfassend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs und einen reinigenden, insbesondere Einlassventilablagerungen verringernden Anteil, wenigstens eines 30 Propoxilat-Additivs der Formel I

35



40

worin

n für einen ganzzahligen Wert von 10 bis 20 steht und

45 R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylrest, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl steht.

M 20.07.99

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen weisen den überraschenden Vorteil auf, dass sie Ablagerungen im Bereich der Einlassventile deutlich besser verringern als die entsprechenden kürzerkettigen bzw. längerkettigen Propoxilate. Dies ist insbe-  
5 sondere deshalb überraschend, weil bisher davon ausgegangen wurde, dass Verbindungen des verwendeten Typs lediglich als Trägeröle für Kraftstoffzusammensetzungen brauchbar sind, Trägeröle jedoch per se keine zufriedenstellende Einlasssystem-reinigende Wirkung besitzen.

10

Um den erfindungsgemäß gezeigten Effekt zu bewirken, sollten die Propoxilate der obigen Formel I in einem Anteil von etwa 50 bis 5000 mg/kg Kraftstoff, vorzugsweise etwa 100 bis 2500 mg/kg Kraftstoff, insbesondere etwa 300 bis 1000 mg/kg Kraftstoff, ver-  
15 wendet werden.

Die obige erfindungsgemäße Aufgabe wird außerdem durch Bereitstellung von Kraftstoffzusammensetzungen für Verbrennungsmotoren gelöst, welche eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoff-  
20 Kraftstoffes sowie einen reinigenden, Verunreinigungen des Einlasssystems deutlich verringern den Anteil einer Additiv-Kombination enthalten, wobei die Additiv-Kombination umfasst:

a) wenigstens ein Propoxilat-Additiv, vorzugsweise Alkanolpropoxilat, obiger Formel I sowie  
25

b) wenigstens ein Polyalkylamin einer Formel II



30

worin

$R^2$  für einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500  
35 bis 5000 steht.

Die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen, welche die oben genannte Additiv-Kombination aufweisen, bewirken ebenfalls überraschenderweise deutlich verringerte Einlassventilablagerun-  
40 gen.

In den Kraftstoffzusammensetzungen gemäß oben beschriebener, zweiter Ausführungsform sind die Additive der Formel I sowie die Additive der Formel II in einem Gesamtanteil von zusammen etwa  
45 100 bis 10 000 mg/kg, vorzugsweise etwa 300 bis 5000 mg/kg, insbesondere etwa 500 bis 3000 mg/kg, Kraftstoff enthalten. Dabei liegen die Additive der Formel I und der Formel II in einem mola-

ren Verhältnis im Bereich von etwa 1:10 bis 10:1, wie z. B. etwa im Bereich von 1:5 bis etwa 5:1, insbesondere im Bereich von etwa 1:2 bis 2:1, vor.

- 5 Erfindungsgemäß brauchbare  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkylreste sind geradkettige oder verzweigte, gesättigte Kohlenstoffketten mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Beispielsweise können folgende Reste genannt werden: n-Hexyl, 1-, 2- oder 3-Methyl-pentyl, unverzweigtes Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tridecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl und Octadecyl sowie die ein- oder mehrfach verzweigten Analoga davon. Bevorzugte langkettige Reste sind verzweigtes oder unverzweigtes  $C_{10}$ - $C_{16}$ -, insbesondere  $C_{12}$ - $C_{14}$ -Alkyl. Vor allem bevorzugt sind Tridecyl-Reste.
- 15 Erfindungsgemäß brauchbare  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkenylreste sind geradkettige oder verzweigte Kohlenstoffketten mit wenigstens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung und mit 8 bis 18 Kohlenstoffatomen. Als Beispiele für einfach ungesättigte  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkenylreste können genannt werden Reste, wie unverzweigtes Octenyl, Nonenyl, Decenyl, Undecenyl, Dodecenyl, Tridecenyl, Pentadecenyl, Hexadecenyl, Heptadecenyl und Octadecenyl, und die verzweigten Analoga davon, wobei die Doppelbindung in beliebiger Position auftreten kann. Erfindungsgemäß mitumfaßt werden sowohl die cis- als auch die trans-Isomeren obiger  $C_8$ - $C_{18}$ -Alkenylreste. Bevorzugte einfach ungesättigte langkettige Reste sind die  $C_{10}$ - $C_{16}$ -Alkenylreste.

- Erfindungsgemäß brauchbare Polyalkylreste sind vorzugsweise erhältlich durch Homo- oder Copolymerisation von geradkettigen oder verzweigten  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenen, wobei  $C_2$ - $C_6$ -Alkene und insbesondere  $C_2$ - $C_4$ -Alkene bevorzugt sind. Besonders bevorzugte  $C_2$ - $C_4$ -Alkene sind 1-Alkene, wie Propylen, 1-Buten und Isobuten. Das zahlenmittlere Molekulargewicht solcher Polyalkylreste liegt etwa im Bereich von 500 bis 5000, vorzugsweise etwa 800 bis 1500, insbesondere bei etwa 1000. Beispielsweise kann der Polyalkylrest von einem Copolymer aus 1-Buten und Isobuten abgeleitet sein und z. B. ein zahlenmittleres Molekulargewicht von etwa 800 bis etwa 1500 aufweisen.

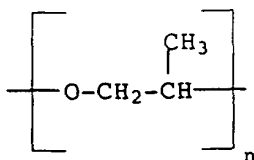
- Erfindungsgemäß besonders bevorzugte Propoxilate der Formel I sind Verbindungen, worin  $R^1$  für geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 10 bis 16 Kohlenstoffatomen, oder Gemischen davon steht. Insbesondere bevorzugt sind Propoxilate der Formel I, worin der Rest  $R^1$  für einen Alkylrest mit 12 bis 14 Kohlenstoffatomen oder für ein Gemisch solcher Alkylreste steht. Besonders bevorzugt ist ein Propoxilat der Formel I, worin der Rest  $R^1$  13 Kohlenstoffatome aufweist.



Eine weitere Gruppe erfindungsgemäß bevorzugter Propoxilate ist aus 12 bis 18 wiederkehrenden Einheiten, insbesondere 14 bis 17 und vor allem 14 bis 16 wiederkehrenden Einheiten der Formel

5

10



aufgebaut. Die am meisten bevorzugte Klasse von Propoxilaten umfasst 15 wiederkehrende Propoxilateinheiten. Dabei ist zu berücksichtigen, dass obige Zahlenangaben für n auch Mittelwerte darstellen können, da viele der bekannten Herstellungsmethoden für derartige Addukte von Alkylenoxiden an Alkohole üblicherweise zu einem Produktgemisch mit unterschiedlicher Molekulargewichtsverteilung führen.

20

Erfindungsgemäß am meisten bevorzugte Alkoxyrate der Formel I stellen Addukte von 14 bis 16, insbesondere 15 Propylenoxideinheiten obiger Formel, an einen verzweigten C<sub>13</sub>-Alkohol, insbesondere C<sub>13</sub>-Monoalkohol, dar. Erfindungsgemäß brauchbare verzweigte C<sub>13</sub>-Alkohole sind z. B. auch erhältlich durch Oligomerisierung von C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Olefinen, insbesondere C<sub>3</sub>- oder C<sub>4</sub>-Olefinen, und anschließende Hydroformylierung. Ein dabei gegebenenfalls anfallendes Reaktionsgemisch, das z. B. verschiedene Alkoholisomere umfassen könnte, kann direkt zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Additivkomponenten eingesetzt werden. Eine vorherige Auftrennung des Reaktionsgemisches kann jedoch erforderlichenfalls ebenso durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen bevorzugt verwendeten Alkanolpropoxilate werden in herkömmlicher Weise hergestellt, indem man einen Alkohol als Startermolekül mit Propylenoxid in Gegenwart von Alkali, wie z. B. Natronlauge, Kalilauge, Natriummethylat, Kaliummethylat oder anderen Alkali-Alkoxyden, bei Temperaturen im Bereich von etwa 120 bis 160 °C, vorzugsweise etwa 130 bis 160 °C, zu den gewünschten Addukten umsetzt. Nach beendeter Alkoxylierung wird das Propoxilat, beispielsweise durch Behandlung mit Magnesiumsilikat, vom Katalysator befreit. Die Herstellung erfolgt somit in Analogie zu den in der DE-A-41 42 241 beschriebenen phenolgestarteten Alkoxyaten.

45

Die Polyalkylamine der allgemeinen Formel II sind an sich bekannte Verbindungen und durch Hydroformylierung reaktiver Polyalkene und anschließende reduktive Aminierung des Oxoproduktes herstellbar. Die reaktiven Polyalkene mit einem mittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis 5000, sind Homo- oder Copolymere aus geradkettigen oder verzweigten C<sub>2</sub>-C<sub>30</sub>-Alkenen, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>-Alkenen, insbesondere C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenen. Reaktive Polyalkene umfassen ungesättigte Polymere hoher chemischer Homogenität, wobei mehr als 10 % der Doppelbindungen alpha-ständig sind. Eine Möglichkeit zur Herstellung reaktiver Polyalkene ist in der DE-A-27 02 604 offenbart. Insbesondere sind solche reaktive Polyalkene bevorzugt, die aus 1-Alkenen, wie insbesondere Propylen, 1-Buten, Isobuten oder Gemischen davon, hergestellt sind.

Als Polyalkylamine der allgemeinen Formel II kommen auch in Betracht Amine gemäß EP-A-0 244 616 und EP-A-0 695 338, auf deren Inhalt hiermit Bezug genommen wird. Die EP-A-0 244 616 beschreibt insbesondere solche Polyalkylamine, worin der Rest R<sup>2</sup> abgeleitet ist von Isobuten und bis zu 20 Gew.-% n-Buten. Die EP-A-0 695 338 beschreibt insbesondere solche Polyalkylamine, worin der Rest R<sup>2</sup> abgeleitet ist von einem oder mehreren 1-n-Alkenen mit 3 - 6 Kohlenstoffatomen und bis zu 50 Gew.-% Ethen.

Erfindungsgemäße Kraftstoffzusammensetzungen umfassen sowohl Dieselmotorkraftstoffe als auch Kraftstoffe für Ottomotoren. Als Kraftstoffe für Ottomotoren kommen verbleites und insbesondere unverbleites Normal- und Superbenzin in Betracht. Die Benzine können auch andere Komponenten als Kohlenwasserstoffe, z. B. Alkohole für Methanol, Ethanol, tert.-Butanol, sowie Ether, z. B. Methyltertiärbutylether, enthalten. Zusätzlich zu den Additiven obiger Formel I und gegebenenfalls II können die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen weitere Additivkomponenten enthalten.

Weitere erfindungsgemäß einsetzbare Additive sind beispielsweise beschrieben in den Europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 277 345, 0 356 725, 0 476 485, 0 484 736, 0 539 821, 0 543 225, 0 548 617, 0 561 214, 0 567 810 und 0 568 873; in den Deutschen Patentanmeldungen DE-A-39 42 860, 43 09 074, 43 09 271, 43 13 088, 44 12 489, 44 25 834, 195 25 938, 196 06 845, 196 06 846, 196 15 404, 196 06 844, 196 16 569, 196 18 270 und 196 14 349; sowie in der WO-A-96/03479.

Besonders brauchbare flüssige Detergensadditive werden von der BASF AG, Ludwigshafen unter der Handelsbezeichnung Kerocom®PIBA vertrieben. Diese enthalten Polyisobutenamine gelöst in aliphatischen C<sub>10-14</sub>-Kohlenwasserstoffen.

Neben obigen Additiven sind gegebenenfalls weitere übliche Kraftstoffzusätze enthalten, wie z.B. Korrosionsinhibitoren, Demulgatoren, stabilisatoren, Antioxidantien und Farbstoffe.

- 5 Korrosionsinhibitoren sind meist Ammoniumsalze organischer Carbonsäuren, die durch entsprechende Struktur der Ausgangsverbindungen zur Filmbildung neigen. Auch Amine zur Absenkung des pH-Wertes finden sich häufig in Korrosionsinhibitoren. Als Buntmetallkorrosionsschutz werden meist heterocyclische Aromaten eingesetzt.

Als Antioxidantien oder Stabilisatoren sind insbesondere Amine wie para-Phenylendiamin, Dicyclohexylamin, Morpholin oder Derivate dieser Amine zu nennen. Auch phenolische Antioxidantien wie 15 2,4-Di-tert.-butylphenol oder 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure und deren Derivate werden Kraftstoffen zugesetzt.

Als Demulgatoren finden üblicherweise Salze von Fett- und Sulfonsäuren Verwendung.

20

Weiterhin können gegebenenfalls Trägeröle zugesetzt sein, wobei sich die Trägeröle von den Verbindungen der Formel I unterscheiden.

- 25 Als Beispiele für brauchbare Trägeröle oder Trägerflüssigkeiten sind zu nennen mineralische Trägeröle, synthetische Trägeröle und Gemische davon, welche mit dem/den obigen Additiv/en und dem Kraftstoff verträglich sind. Geeignete mineralische Trägeröle sind bei der Erdölverarbeitung anfallende Fraktionen, wie Kerosin 30 oder Naphtha, Brightstock oder Mineralöle mit Viskosität im Bereich SN 500 - 900 ; aber auch aromatische Kohlenwasserstoffe, paraffinische Kohlenwasserstoffe und Alkoxyalkanole.

Beispiele für geeignete synthetische Trägeröle sind Polyolefine, 35 (Poly)ester, (Poly)alkoxylate, und insbesondere aliphatische Polyether, aliphatische Polyetheramine, alkylphenolgestartete Polyether und alkylphenolgestartete Polyetheramine. Geeignete Trägerölsysteme sind beispielsweise beschrieben in DE-A- 38 38 918, DE-A-38 26 608, DE-A- 41 42 241, DE-43 09 074, US-A- 4 877 416 40 und EP-A-0 452 328. Beispiele für besonders geeignete synthetische Trägeröle sind alkoholgestartete Polyether mit etwa 20 bis 25 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylenoxideinheiten, wie z.B. ausgewählt unter Propylenoxid-, n-Butylenoxid- und i-Butylenoxid-Einheiten oder Gemischen davon.

45

9 11.20.07.99

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft Kraftstoffadditivgemische, welche vorzugsweise in Form von Additivkonzentraten vorliegen und als Einlassventilreinigerkomponente wenigstens ein Propoxilat-Additiv der Formel I gemäß obiger Definition, insbesondere ein Alkanol-Propoxilat obiger Formel I, gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem Polyalkylamin der Formel II gemäß obiger Definition sowie gegebenenfalls wenigstens ein weiteres übriges Kraftstoffadditiv enthalten. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Kraftstoffadditivgemische Propoxilat und Polyalkylamin in einem oben für die erfindungsgemäßen Kraftstoffzusammensetzungen angegebenen molaren Verhältnis.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung wenigstens eines Propoxilats der obigen allgemeinen Formel I gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem Polyalkylamin obiger allgemeiner Formel II als Einlassventilreinigeradditiv für Kraftstoffzusammensetzungen für Verbrennungsmotoren.

Die vorliegende Erfindung wird nun anhand der folgenden Beispiele näher erläutert.

#### Beispiele

Beispiel 1: Motortest zur Prüfung der Wirkung als Einlasssystemreiniger

Die Motortests wurden in einem Opel-Kadett 1,2 l Motor nach CEC F/04/A/87 durchgeführt. Eingesetzter Kraftstoff: Euro-Super bleibt frei.

Die eingesetzten Additive wurden nach folgender allgemeiner Vorschrift hergestellt.

In einem Druckgefäß wird ein entwässertes Gemisch aus dem als Starter verwendeten Alkohol und KOH vorgelegt, wobei die eingesetzte KOH-Menge ca. 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 0,5 Gew.-%, des zu erwartenden Gesamtgewichtes des Reaktionsproduktes beträgt. Man spült anschließend die Apparatur mehrmals mit Stickstoff, heizt auf ca. 135 °C und dosiert dann unter Rühren bei konstanter Temperatur und einem Druck zwischen 3 und 30 bar das Propylenoxid über ein Tauchrohr oder auf die Oberfläche zu. Nach beendeter Dosierung wird die Reaktionsmischung bis zur Druckkonstanz nachgerührt. Nach Abkühlung des Reaktorinhalts auf ca. 50 °C wird das Reaktionsgefäß entspannt und mit Stickstoff gespült. Das Produkt wird von flüchtigen Bestandteilen, vorteilhaft in Vakuum, befreit und eventuell durch Filtration geklärt. Vorteilhaft wird

vor der Filtration eine Entfernung des Katalysators mittels dem Fachmann bekannten Methoden, wie z. B. Behandlung mit Ionenaustauscher, Fällung oder Adsorption etc., durchgeführt.

## 5 Tabelle 1

	Additiv	Dosierung [mg/kg]	Einlassventilablagerungen [mg] <sup>1)</sup>				
10			Ven- tile	1	2	3	4
	Tridecanol x 10 Propylenoxid	400		13 (277)	2 (175)	11 (183)	58 (337)
15	Tridecanol x 15 Propylenoxid	400		4 (277)	0 (175)	1 (183)	0 (337)
	Tridecanol x 20 Propylenoxid	400		17 (277)	0 (175)	0 (183)	22 (337)
20	Tridecanol x 25 Propylenoxid	400		144 (514)	34 (303)	305 (300)	41 (519)
	Tridecanol x 30 Propylenoxid	400		160 (514)	2 (303)	28 (300)	86 (519)

<sup>1)</sup> Werte in Klammern: Ablagerungen ohne Additivzusatz; die unterschiedlichen Werte sind durch Unterschiede beim eingesetzten

## 25 Euro-Super bleifrei bedingt

Beispiel 2: Zusammenwirken von Tridecanol Propoxilat und Polyisobutenamin

30 Die folgenden Testergebnisse (Motor: Mercedes Benz M 102 E) zeigen, dass ein maximaler Effekt ebenfalls mit einem Tridecanol Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid erreicht wird. In einem Polyisobutenamin-haltigen Kraftstoffadditivpaket (PIBA-Gehalt 25 Gew.-%) wurde die Trägerölkompone

35 riert.

40

45

Tabelle 2

5	Additiv	Dosie- rung* [mg/kg]	Einlassventilablagerungen [mg]*				
			Ven- tile	1	2	3	4
10	Grundwert	-		283	132	232	290
	Tridecanol x 15 Propylenoxid	500		7	10	89	19
	Tridecanol x 25 Propylenoxid	500		59	97	39	40

- 15 \* Dosierung einer Formulierung, umfassend Propoxylat und PIBA in einem Gewichtsverhältnis von etwa 1:1; Gesamtanteil von PIBA + Propoxylat an der Formulierung beträgt 50 Gew.-%.

#### Beispiel 3: Verträglichkeitsuntersuchung

20

Die folgenden Versuchsergebnisse zeigen, dass ein Tridecanol Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid optimale Verträglichkeit mit den Komponenten eines Additivpaketes (Konzentrat) aufweist.

- 25 In einem Polyisobutenamin-haltigen Kraftstoffadditivpaket wurde die Trägerölkomponekte durch das erfindungsgemäße Tridecanol Propoxilat mit 15 Mol Propylenoxid bzw. durch ein entsprechendes nicht erfindungsgemäßes Propoxilat mit 25 Mol Propylen-oxid ersetzt. Die Formulierungen mit der erfindungsgemäßen Komponente
- 30 war homogen, während bei der Vergleichsformulierung beim Stehenlassen bei 20 °C eine Phasentrennung auftrat.

58/cb

35

40

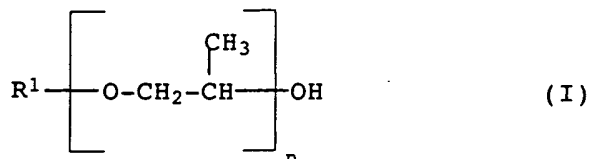
45

M 20.07.99

## Patentansprüche

1. Kraftstoffzusammensetzung für Verbrennungsmotoren, umfassend  
5 eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs, gekennzeichnet durch einen reinigenden Anteil wenigstens eines Propoxilat-Additivs der Formel I

10



15

worin

n für einen ganzzahligen Wert von 10 bis 20 steht und

20

R<sup>1</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkyl- oder C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkenylrest steht.

25

2. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sie das Propoxilat der Formel I in einem Anteil von etwa 50 bis 5000 mg/kg Kraftstoff enthält.

30

3. Kraftstoffzusammensetzung für Verbrennungsmotoren, umfassend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs, gekennzeichnet durch einen reinigenden Anteil einer Additivkombination, umfassend

35

- a) wenigstens ein Propoxilat-Additiv der Formel I gemäß Anspruch 1; und  
b) wenigstens ein Polyalkylamin-Additiv der Formel II



40

worin

R<sup>2</sup> für einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 5000 steht.

45

2 M 20.07.99

4. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Additive der Formel I und der Formel II in einem Gesamtanteil von etwa 100 bis 10 000 mg/kg Kraftstoff enthält.
- 5
5. Kraftstoffzusammensetzung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Additive der Formel I und der Formel II in einem molaren Verhältnis von etwa 1:10 bis etwa 10:1 enthält.
- 10
6. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, gekennzeichnet durch wenigstens ein Polyalkylamin-Additiv der Formel II, worin  $R^2$  ein von gleichen oder verschiedenen  $C_2$ - $C_{30}$ -Alkenen abgeleiteter Rest ist.
- 15
7. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der Ansprüche 3 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie als Additiv der Formel II wenigstens ein Polyisobutenamin mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 800 bis 1500 enthält.
- 20
8. Kraftstoffzusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie wenigstens ein Additiv der Formel I umfasst, worin n für einen ganzzahligen Wert von 15 steht und  $R^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten  $C_{13}$ -Alkylrest steht.
- 25
9. Kraftstoffadditivgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass es als Einlassventilreiniger-Komponenten wenigstens ein Propoxilat gemäß der Definition in Anspruch 1 gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem Polyalkylamin gemäß der Definition in Anspruch 3 und gegebenenfalls zusammen mit weiteren üblichen Kraftstoffadditiven enthält.
- 30
10. Kraftstoffadditivgemisch nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es Propoxilat und Polyalkylamin in einem molaren Verhältnis von etwa 1:10 bis 10:1 enthält.
- 35
11. Verwendung wenigstens eines Propoxilats gemäß der Definition in Anspruch 1, gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem Polyalkylamin gemäß der Definition in Anspruch 3 als Einlassventilreiniger-Additiv für Kraftstoffzusammensetzungen für Verbrennungsmotoren.
- 40

58/cb

45

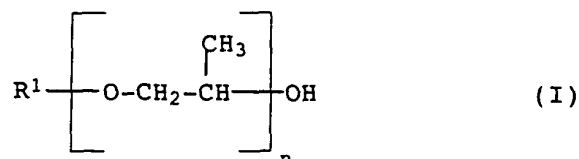


11.20.07.99

## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft Kraftstoffzusammensetzungen für Verbrennungsmotoren, umfassend eine Hauptmenge eines flüssigen Kohlenwasserstoffkraftstoffs und einen reinigenden Anteil wenigstens eines Propoxilat-Additivs der Formel I

10



15

worin

$n$  für einen ganzzahligen Wert von 10 bis 20 steht und

20  $\text{R}^1$  für einen geradkettigen oder verzweigten  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Alkyl- oder  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ -Alkenylrest steht;

gegebenenfalls in Kombination mit wenigstens einem Polyalkylamin-Additiv der Formel II

25



worin

30  $\text{R}^2$  für einen geradkettigen oder verzweigten Polyalkylrest mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 5000 steht;

sowie Kraftstoffadditivzusammensetzungen, welche Propoxilate der Formel I und gegebenenfalls Polyalkylamine der Formel II als Einlassventilreiniger enthalten.

40

45

